







FILLER FOR CROSSLINKABLE ELASTOMER AND CROSSLINKABLE ELASTOMER COMPOSITION CONTAINING THE SAME**Publication number:** WO0064980**Publication date:** 2000-11-02**Inventor:** KAWAGUCHI SEIJI (JP); NOGUCHI TSUYOSHI (JP); YAMATO TAKAFUMI (JP); KISHINE MITSURU (JP)**Applicant:** DAIKIN IND LTD (JP); KAWAGUCHI SEIJI (JP); NOGUCHI TSUYOSHI (JP); YAMATO TAKAFUMI (JP); KISHINE MITSURU (JP)**Classification:****- International:** H01L21/302; C08J5/00; C08J7/04; C08K5/3477; C08L27/12; C08L27/16; C08L79/08; C08L83/04; C09D7/12; C09D121/00; C09D127/12; C09K3/10; H01L21/3065; C08J5/00; C08J7/00; C08K5/00; C08L27/00; C08L79/00; C08L83/00; C09D7/12; C09D121/00; C09D127/12; C09K3/10; H01L21/02; (IPC1-7): C08L79/08; C08F299/02; C08F299/04; C08K5/16**- European:** C08L27/16; C08L83/04; C09D121/00**Application number:** WO2000JP02567 20000420**Priority number(s):** JP19990117265 19990423**Also published as:** EP1182230 (A1)
 US6642300 (B1)
 JP2000309704 (A)**Cited documents:** JP61281152
 JP59108068
 JP3237150**Report a data error here****Abstract of WO0064980**

A filler which is for use in compositions, such as sealing materials, to be used for sealing in semiconductor production apparatuses, where inclusion of foreign substances should be highly prevented, and which changes little in weight upon irradiation with either an oxygen plasma or a CF₄ plasma. The filler for use in crosslinkable elastomers having an imide structure has a weight change through irradiation with each of an oxygen plasma and a CF₄ plasma of 4 mg/cm². hr or smaller. The crosslinkable elastomer composition comprises the filler and a crosslinkable elastomer such as a fluoroelastomer.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

| | | |
|--|-----------|--|
| <p>(51) 国際特許分類7 C08L 79/08, C08K 5/16, C08F 299/02, 299/04</p> | <p>A1</p> | <p>(11) 国際公開番号 WO00/64980</p> <p>(43) 国際公開日 2000年11月2日(02.11.00)</p> |
| <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/02567</p> <p>(22) 国際出願日 2000年4月20日(20.04.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/117265 1999年4月23日(23.04.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 川口晴司(KAWAGUCHI, Seiji)(JP/JP) 〒229-0006 神奈川県相模原市淵野辺3丁目3-6 第SSKビル603号 Kanagawa, (JP) 野口 剛(NOGUCHI, Tsuyoshi)(JP/JP) 山外隆文(YAMATO, Takafumi)(JP/JP) 岸根 充(KISHINE, Mitsuru)(JP/JP) 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)</p> | | <p>(74) 代理人 朝日奈宗太, 外(ASAHI, Sohta et al.) 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> |
| <p>(54)Title: FILLER FOR CROSSLINKABLE ELASTOMER AND CROSSLINKABLE ELASTOMER COMPOSITION CONTAINING THE SAME</p> <p>(54)発明の名称 架橋性エラストマー用フィラーおよびそれを含有する架橋性エラストマー組成物</p> <p>(57) Abstract A filler which is for use in compositions, such as sealing materials, to be used for sealing in semiconductor production apparatuses, where inclusion of foreign substances should be highly prevented, and which changes little in weight upon irradiation with either an oxygen plasma or a CF₄ plasma. The filler for use in crosslinkable elastomers having an imide structure has a weight change through irradiation with each of an oxygen plasma and a CF₄ plasma of 4 mg/cm². hr or smaller. The crosslinkable elastomer composition comprises the filler and a crosslinkable elastomer such as a fluoroelastomer.</p> | | |

(57)要約

極めて異物の混入を嫌う半導体製造装置における封止のためのシール材など用の組成物に配合する、酸素プラズマ照射およびCF₄プラズマ照射のいずれにおいても重量変化が小さいフィラーおよび架橋性エラストマー組成物を提供する。酸素プラズマ照射およびCF₄プラズマ照射前後の重量変化がいずれも4mg/cm²・hr以下であるイミド構造を有する架橋性エラストマー用のフィラー、および該フィラーとフッ素系エラストマーなどの架橋性エラストマーとからなる架橋性エラストマー組成物。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

| | | | | | | | |
|-----|--------------|----|---------|----|-------------------|----|------------|
| AE | アラブ首長国連邦 | DM | ドミニカ | KZ | カザフスタン | RU | ロシア |
| AG | アンティグア・バーブーダ | DZ | アルジェリア | LC | セントルシア | RD | ローダン |
| AL | アルバニア | EE | エストニア | LI | リヒテンシュタイン | SE | スウェーデン |
| AM | アルメニア | ES | スペイン | LK | スリ・ランカ | SG | シンガポール |
| AT | オーストリア | FI | フィンランド | LR | リベリア | SI | スロヴェニア |
| AU | オーストラリア | FR | フランス | LS | レソト | SK | スロヴァキア |
| AZ | アゼルバイジャン | GA | ガボン | LT | リトアニア | SL | シエラ・レオネ |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | GB | 英国 | LV | ラトヴィア | SN | セネガル |
| BB | バルバドス | GD | グレナダ | MA | モロッコ | SZ | スワジランド |
| BEE | ベルギー | GE | グルジア | MC | モナコ | TD | チャード |
| BF | ブルキナ・ファソ | GH | ガーナ | MD | モルドヴァ | TG | トーゴ |
| BG | ブルガリア | GM | ガンビア | MG | マダガスカル | TJ | タジキスタン |
| BJ | ベナン | GN | ギニア | MK | マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国 | TM | トルクメニスタン |
| BR | ブラジル | GR | ギリシャ | ML | マリ | TR | トルコ |
| BY | ベラルーシ | GW | ギニア・ビサウ | MN | モンゴル | TT | トリニダード・トバゴ |
| CA | カナダ | HR | クロアチア | MR | モーリタニア | TZ | タンザニア |
| CF | 中央アフリカ | HU | ハンガリー | MW | マラウイ | UG | ウガンダ |
| CG | コンゴ | ID | インドネシア | MX | メキシコ | US | 米国 |
| CH | スイス | IE | アイルランド | NL | オランダ | UZ | ウズベキスタン |
| CI | コートジボアール | IL | イスラエル | NE | ニジェール | VN | ヴェトナム |
| CM | カメルーン | IN | インド | NZ | ニュージーランド | YU | ユーゴスラヴィア |
| CN | 中国 | IS | アイスランド | PL | ポーランド | ZA | 南アフリカ共和国 |
| CR | コスタ・リカ | IT | イタリア | PT | ポルトガル | ZW | ジンバブエ |
| CY | キプロス | JP | 日本 | RO | ルーマニア | | |
| CZ | チェッコ | KE | ケニア | | | | |
| DE | ドイツ | KG | キルギスタン | | | | |
| DK | デンマーク | KP | 北朝鮮 | | | | |
| | | KR | 韓国 | | | | |

明 細 書

架橋性エラストマー用フィラーおよび それを含有する架橋性エラストマー組成物

技術分野

本発明は、半導体の製造工程で必ず曝される酸素(O_2)プラズマ処理および CF_4 プラズマ処理に対して重量変化が共に小さく、プラズマ処理において異物(パーティクル)の発生を顕著に抑制し得るフィラーおよび該フィラーを含有する架橋性エラストマー組成物、ならびに該組成物を用いた各種材料および各種最終製品に関する。

背景技術

半導体や液晶の製造では、シリコンウェハーなどのCVDやドライエッチング、アッシングなどの段階で酸素プラズマおよび CF_4 プラズマなど種々のプラズマを使用した各種の処理がなされている。こうしたプラズマを使用する処理装置では種々の連結部分や可動部分に封止のためにエラストマー性のシール材が使用されている。これらのシール材にはシール性だけではなく、微細化や基板ウェハーの大型化により、高密度($10^{12} \sim 10^{13} / \text{cm}^3$)という厳しいプラズマ処理条件に耐えられ、極めて精密な加工が要求される半導体を汚染しないことが要求される。このような要求に対応できるシール材のエラストマー性の材料として架橋性のフッ素系エラストマーおよびシリコン系エラストマーが採用されている。

ただ、エラストマー単独ではいかに架橋したとしても

十分な機械的強度が得られないため、通常、有機または無機フィラーが配合されている。しかしフィラーといえども前記の性能（分解して異物を発生しないなど）が要求され、どのようなフィラーでもよいわけではない。従来から使用または提案されているフィラーには、カーボンブラック、シリカ（特許第2783576号公報、特許第2858198号公報）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）粉末、酸化チタン粉末、クレー、タルク、硫酸バリウムなどがある。

しかしこれらのフィラーは、酸素プラズマ処理では安定であるが CF_4 プラズマ処理では分解して重量減少を生じてしまったり（シリカ、酸化チタンなど）、逆に、 CF_4 プラズマ処理では安定であるが酸素プラズマ処理では分解して重量減少を生じてしまう（カーボンブラック、PTFE粉末）。フィラーがプラズマ照射により重量変化、特に重量減少を生じることが、減少した部分が何らかの形で半導体や液晶に不要な異物として悪影響を与えていることは確実である。そこで前記のような各種のフィラーが提案されているのであるが、プラズマの種類が異なれば重量変化の状況も変わってしまい、両プラズマ処理で共に安定なフィラーは知られていない。

本発明は、酸素プラズマ処理および CF_4 プラズマ処理のいずれの処理に対しても安定で重量減少が極めて少ないフィラーおよびこのフィラーと架橋性エラストマーとを含む架橋性エラストマー組成物などを提供することを目的とする。

発明の開示

すなわち本発明は、流量 200 s c c m、圧力 280 ミリトール、R F 電力 400 W および照射時間 54 分間の条件で測定した酸素プラズマ照射および C F₄ プラズマ照射前後の重量変化がいずれも 4 m g / c m²・h r 以下、好ましくは 1 m g / c m²・h r 以下である架橋性エラストマー用のフィラーに関する。

かかるフィラーとしては、主鎖に熱的、化学的に安定な芳香族環を有し耐熱温度 150℃ 以上であるもの、特に主鎖中にアミド結合をもつ合成高分子化合物またはイミド結合をもつ合成高分子化合物からなるものが好ましい。

本発明のフィラーの形状は特に限定されず、繊維状、粒子状、薄片状などの種々の形状で利用できる。

本発明は、さらに上記のフィラーと架橋性エラストマーとを含む架橋性エラストマー組成物に関する。

この架橋性エラストマー組成物は、前記架橋性エラストマー 100 重量部に対して前記フィラーを 1 ~ 150 重量部含有するものが好ましく、また架橋性エラストマーがフッ素系エラストマーまたはシリコン系エラストマーであることが好ましい。

また、この架橋性エラストマー組成物は成形用架橋性エラストマー材料として、またはコーティング用架橋性エラストマー材料として利用できる。

成形用材料とするときは、前記架橋性エラストマー 100 重量部に対して前記フィラーを 1 ~ 150 重量部および架橋剤を 0.05 ~ 10 重量部含有したものが好ましい。

コーティング用材料とするときは、前記架橋性エラス

トマー 100 重量部に対して前記フィラーを 1 ～ 150 重量部および架橋剤を 0.1 ～ 10 重量部含有したものが好ましい。

さらにまた本発明は、成形用架橋性エラストマー材料を架橋成形して得られる成形品、特に半導体製造装置における封止のためのシール材に関する。

また本発明は、コーティング用架橋性エラストマー材料をエラストマー性成形物の表面にコーティングしたのち架橋して得られる被覆成形品、特に半導体製造装置における封止のためのシール材に関する。

発明を実施するための最良の形態

本発明の架橋性エラストマー用のフィラーは、前記の条件で測定した酸素プラズマ照射および CF_4 プラズマ照射前後の重量変化がいずれも $4 \text{ mg} / \text{cm}^2 \cdot \text{hr}$ 以下である。

基準としたプラズマ照射条件は、半導体製造の実際の処理環境を念頭に設定しており、これらの条件下での結果は半導体の製造現場での状況を反映しているものと考えている。かかる照射条件での重量変化は、好ましくは $1 \text{ mg} / \text{cm}^2 \cdot \text{hr}$ 以下である。

本発明のフィラーに該当する物質としては、たとえばポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドなどのイミド構造を有するイミド系フィラー；ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリオキシベンゾエートなどの耐熱温度が 150°C 以上のエンジニアリングプラスチック製の有機物フィラーなどが

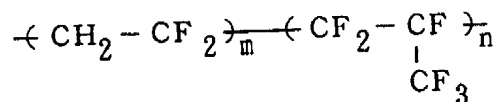
あげられる。

これらのうち、イミド系フィラーが、耐熱性、低含有金属性、低アウトガス性の点から好ましい。

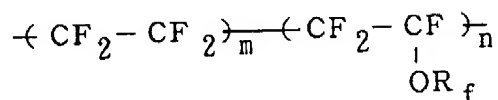
かかるフィラーは架橋性エラストマーに配合されて架橋性エラストマー組成物となる。架橋性エラストマーとしては、フッ素系エラストマー、シリコン系エラストマーなどが使用できるが、耐熱性の点からフッ素系エラストマーが好ましい。

本発明に好適に使用され得るフッ素系エラストマーとしては、従来からシール材用、特に半導体製造装置のシール材用に用いられているものであれば特に制限はなく、たとえば

式 (I) :

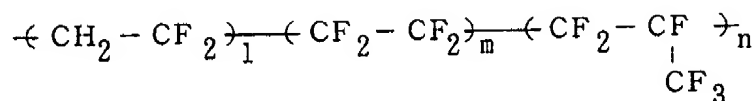


(式中、mは85～60、nは15～40) もしくは
式 (II) :



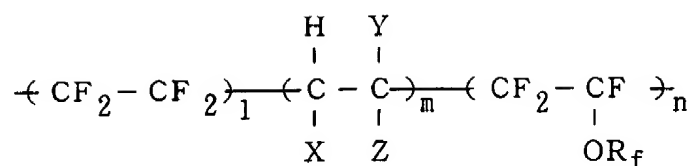
(式中、mは95～50、nは5～50、R_fは炭素数1～8のパーフルオロアルキル基) で示される2元共重合体ゴム、

式 (III) :



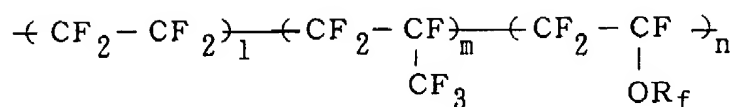
(式中、1は85～20、mは0～40、nは15～40) で示される3元共重合体ゴム、

式 (IV) :



(式中、1 は 95 ～ 45、m は 0 ～ 10、n は 5 ～ 45、X、Y および Z はそれぞれ独立してフッ素原子または水素原子、R_f は炭素数 1 ～ 8 のパーフルオロアルキル基)で示される 3 元共重合体ゴム、

式 (V) :

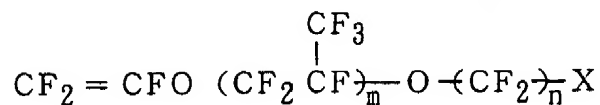


(式中、1 は 95 ～ 35、m は 0 ～ 30、n は 5 ～ 35、R_f は炭素数 1 ～ 8 のパーフルオロアルキル基)で示される 3 元共重合体ゴムなどがあげられる。これらの中でも、耐薬品性、耐熱性、耐プラズマ性という点から、式 (I) もしくは式 (II) で示される 2 元共重合体ゴム、または式 (III) で示される 3 元共重合体ゴムを用いるのが好ましい。

さらに、本発明におけるフッ素ゴム系シール材を構成するフッ素ゴムとしては、エラストマー性セグメントである共重合体と非エラストマー性セグメントである共重合体との共重合体もあげられる。

エラストマー性セグメントとは、非晶性でかつガラス転移点が 25℃ 以下であるセグメントを示し、具体的に好ましい組成としては、たとえば TFE / PAVE / 硬化部位を与える単量体 (45 ～ 90 / 10 ～ 50 / 0 ～ 5。モル%、以下同様)、さらに好ましい組成は 45 ～ 80 / 20 ～ 50 / 0 ～ 5、特に 53 ～ 70 / 30 ～ 45 / 0 ～ 2 である。

硬化部位を与える単量体としては、たとえばフッ化ビニリデン、 $CX_2 = CX - R_f^3CHRI$ （式中、XはH、Fまたは CH_3 、 R_f^3 はフルオロアルキレン基、パーフルオロアルキレン基、フルオロポリオキシアルキレン基またはパーフルオロポリオキシアルキレン基、RはHまたは CH_3 ）で示されるヨウ素含有単量体、



（式中、XはCN、COOH、COOR（Rは炭素数1～10のフッ素原子を含んでもよいアルキル基）、mは0～5、nは1～3）、臭素含有単量体などがあげられ、通常、ヨウ素含有単量体などが好適である。

また、非エラストマー性セグメントである共重合体としては、

（1）VdF / TFE（0～100 / 100～0）、特にVdF / TFE（70～99 / 30～1）、PTFEまたはPVdF；

（2）エチレン / TFE / HFP（6～43 / 40～81 / 10～30）、3, 3, 3-トリフルオロプロピレン-1, 2-トリフルオロメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピレン-1 / PAVE（40～60 / 60～40）；

（3）TFE / $CF_2 = CF - R_f^1$ （非エラストマー性を示す組成範囲、すなわち、 $CF_2 = CF - R_f^1$ が15モル％以下）；

（4）VdF / TFE / CTFE（50～99 / 30～0 / 20～1）；

（5）VdF / TFE / HFP（60～99 / 30～0

／ 10 ～ 1) ；

(6) エチレン／ T F E (30 ～ 60 ／ 70 ～ 40) ；

(7) ポリクロロトリフルオロエチレン (P C T F E) ；

(8) エチレン／ C T F E (30 ～ 60 ／ 70 ～ 40)

などがあげられる。これらのうち、耐薬品性と耐熱性の点から、特に P T F E および T F E ／ C F ₂ = C F - R_f¹ の非エラストマー性の共重合体が好ましい。

シリコン系エラストマーとしては、たとえばシリコンゴム、フルオロシリコンゴムなどがあげられる。

架橋性エラストマー組成物において、前記本発明のフィラーの配合量は架橋性エラストマー 100 重量部に対して 1 ～ 150 重量部、好ましくは 5 ～ 100 重量部である。フィラーの配合量が少ないと機械的強度が充分ではなく、多すぎると伸びなどに劣る。

このフィラー含有架橋性エラストマー組成物は、各種成形品の成形材料として、または各種エラストマー性成形物のコーティング用の材料として有用である。

成形用の架橋性エラストマー材料とするには、前記架橋性エラストマー 100 重量部に対して前記フィラーを 1 ～ 150 重量部、好ましくは 5 ～ 100 重量部、および架橋剤を 0.05 ～ 10 重量部、好ましくは 0.5 ～ 5 重量部含有させればよい。

架橋剤は架橋性エラストマーの架橋性基（キュアサイト）の種類によって適宜選定すればよい。

架橋系としては、たとえばパーオキサイド架橋系、ポリオール架橋系、ポリアミン架橋系、トリアジン架橋系、オキサゾール架橋系、イミダゾール架橋系、チアゾール架橋系などにより行なうことができる。

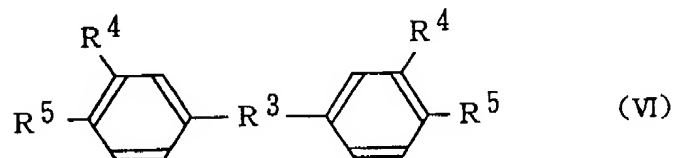
パーオキサイド架橋に用いる有機過酸化物としては、加硫温度条件下でパーオキシラジカルを発生する公知有機過酸化物ならいずれでもよく、好ましい有機過酸化物は、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサンなどである。

ポリオール架橋に用いる架橋剤としては、ビスフェノールA、ビスフェノールAFなどの多価アルコール化合物があげられる。

ポリアミン架橋に用いる架橋剤としては、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、N,N'-ジシンナミリデン-1,6-ヘキサレンジアミン、4,4'-ビス(アミノシクロヘキシル)メタンカルバメートなどの多価アミン化合物があげられる。

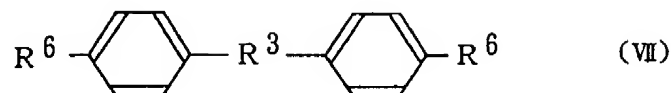
トリアジン架橋に用いる架橋剤としては、テトラフェニルスズ、トリフェニルスズなどの有機スズ化合物があげられる。

オキサゾール架橋系、イミダゾール架橋系、チアゾール架橋系に使用する架橋剤としては、たとえば式(VI)：



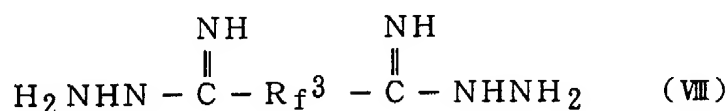
(式中、 R^3 は $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基、炭素数 1 ~ 10 のパーフルオロアルキレン基または単結合手であり、 R^4 および R^5 は一方が $-\text{NH}_2$ であり他方が $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ または $-\text{SH}$ 、好ましくは R^4 および R^5 のいずれも $-\text{NH}_2$ である) で

示されるビスジアミノフェニル系架橋剤、ビスアミノフェノール系架橋剤、ビスアミノチオフェノール系架橋剤、式 (VII) :

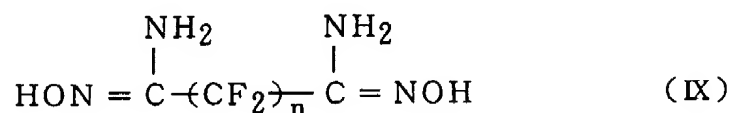


(式中、 R^3 は前記と同じ、 R^6 は $-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{NHNH}_2 \end{array}$
または $-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NOH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}$)

で示されるビスアミドラゾン系架橋剤、式 (VIII) または (IX) :

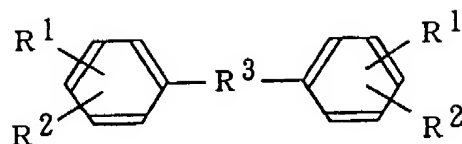


(式中、 R_f^3 は炭素数 1 ~ 10 のパーフルオロアルキレン基)、



(式中、 n は 1 ~ 10 の整数) で示されるビスアミドキシム系架橋剤などがあげられる。これらのビスアミノフェノール系架橋剤、ビスアミノチオフェノール系架橋剤またはビスジアミノフェニル系架橋剤などは従来ニトリル基を架橋点とする架橋系に使用していたものであるが、カルボキシシル基およびアルコキシカルボニル基とも反応し、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環を形成し、架橋物を与える。

特に好ましい架橋剤としては複数個の 3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル基、3-アミノ-4-メルカプトフェニル基または式 :



(式中、 R^3 は前記と同じ、 R^1 と R^2 は前記の R^4 および R^5 と同じ)で示される3,4-ジアミノフェニル基を有する化合物があげられ、具体的には、たとえば2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(一般名:ビス(アミノフェノール)AF)、2,2-ビス(3-アミノ-4-メルカプトフェニル)ヘキサフルオロプロパン、テトラアミノベンゼン、ビス-3,4-ジアミノフェニルメタン、ビス-3,4-ジアミノフェニルエーテル、2,2-ビス(3,4-ジアミノフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどである。

架橋剤の配合量は、架橋性エラストマー100重量部に対し、通常0.05～10重量部、好ましくは1～5重量部である。0.05重量部より少ないと、架橋性エラストマーが充分架橋されず、一方10重量部を超えると、架橋物の物性を悪化させる。

本発明、特にコーティング用の材料として使用する場合は、さらに多官能性共架橋剤などの架橋助剤を用いることができる。使用する多官能性共架橋剤としては、たとえばトリアリルシアヌレート、トリメタアリルイソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアクリルホルマール、トリアリルトリメリテート、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジアリルフタレート、テトラアリルテレフタルアミド、トリス(ジアリルアミン)-S-トリアジン、亜リン酸トリアリル、N,N

ルオロヘキサンに代表されるビスオレフィンなどがあげられる。

架橋助剤の配合量は、架橋性エラストマー 100 重量部に対し、通常 0.1 ~ 10 重量部、好ましくは 0.5 ~ 5 重量部である。

架橋助剤の含有量が 0.1 重量部より少ないと、架橋性エラストマーが充分架橋されず、一方 10 重量部を超えると架橋物の伸びが低下する。

本発明において、特に高純度かつ非汚染性が要求されない分野では、必要に応じて架橋性エラストマー組成物に配合される通常の添加物、たとえば充填剤、加工助剤、可塑剤、着色剤などを配合することができ、前記のものとは異なる常用の架橋剤や架橋助剤を 1 種またはそれ以上配合してもよい。

本発明の組成物および成形用またはコーティング用材料は、上記の各成分を、通常のエラストマー用加工機械、たとえば、オープンロール、パンバリーミキサー、ニーダーなどを用いて混合することにより調製することができる。この他、密閉式混合機を用いる方法やエマルジョン混合から共凝析する方法によっても調製することができる。

上記組成物および材料から予備成形体を得る方法は通常の方法でよく、金型にて加熱圧縮する方法、加熱された金型に圧入する方法、押出機で押出す方法など公知の方法で行なうことができる。ホースや電線などの押出製品の場合は押出後も形を保持することが可能なので、架橋剤を使用せずに押出した予備成形体をそのまま用いることができる。もちろん架橋剤を使用してスチームなど

による加熱架橋を施した予備成形体を用いることも可能である。またオーリングなどの型物製品で未架橋状態では離型後も形を保持することが困難な場合は、架橋剤を使用してあらかじめ架橋した予備成形体を用いることにより実施可能となる。

またパーオキサイド架橋を行なう場合、通常の架橋性エラストマーの架橋条件下で行なうことができる。たとえば、金型に入れ、加圧下において120～200℃で1～60分間保持することによってプレス架橋を行ない、続いて120～250℃の炉中で0～48時間保持することによってオープン架橋を行なうと、架橋物を得ることができる。

本発明においてビスアミノフェノールなどの架橋剤を用いてオキサゾール架橋を行なう場合、通常の架橋性エラストマーの架橋条件下で行なうことができる。たとえば、金型に入れ、加圧下において120～250℃で1～60分間保持することによって、プレス架橋を行ない、続いて120～320℃の炉中で0～48時間保持することによってオープン架橋を行なうと、架橋物を得ることができる。また公知の架橋性エラストマーの架橋方法、たとえばポリアミン架橋やポリオール架橋、パーオキサイド架橋の配合にビス（アミノフェノール）AFなどを添加して併用架橋することもできる。

また、カルボキシル基をビスジアミノフェニル系架橋剤で架橋するイミダゾール架橋は、カルボキシル基を末端以外に有するカルボキシル含有ポリマーに最適であり、比較的低い架橋温度（たとえば150～230℃、好ましくは170～200℃）で良好な物性をもつ架橋物を

与える。

半導体関連製造装置などの非汚染性を強く求められる用途のばあい、架橋剤などを添加せずに高エネルギー線架橋をするのが好ましい。架橋源としては、 α 線、 β 線、 γ 線、X線などの放射線、電子線、紫外線などが用いられる。

予備成形体に照射される高エネルギー線は、たとえば電子線の場合、照射線量は5～500 kGyが好ましく、さらに10～300 kGyが好ましい。5 kGyより少ないと電子線の照射による機械的強度の改善が不十分となり、500 kGyより多いとエラストマーの崩壊が進行し、分子間結合が一部切断されて成形体の機械的強度が低下する。また、機械的強度の改善のためには線量率は500 kGy / hr以上が好ましく、さらに1000 kGy / hrが好ましい。

本発明は上記組成物または成形用材料を架橋成形して得られる成形品に関する。さらに、上記コーティング用材料でエラストマー性成形物を被覆し架橋して得られる被覆成形品にも関する。

被覆されるエラストマー性成形物としては、各種のエラストマー性の材料で作製された物品が使用できるが、特に耐熱性の点からフッ素系エラストマーやシリコン系エラストマーなどが好ましい。

本発明の成形品および被覆成形品はつぎの表1、表2および表3に示す分野の各種成形品として有用である。

表 1

| 業界 | 分野 | 最終製品 | 最終製品 | 部品 |
|----|---------|-------------------------------------|---|--|
| 電気 | 半導体関連 | 半導体製造装置 液晶パネル製造装置 プラズマパネル製造装置 | CVD装置 ドライエッチング装置 ウェットエッチング装置 酸化拡散装置 スパッタリング装置 アッシング装置 洗浄装置 イオン注入装置 | O(角)リング、パッキン、シール材、チューブ、ロール、コーティング、ライニング、ガスケット、ダイアフラム、ホース |
| | 輸送機 | 自動車 | エンジン並びに周辺装置 | ガスケット、シャフトシール、バルブシステムシール、シール材、ホース |
| | | | AT装置 | ホース、シール材 |
| | | | 燃料系統並びに周辺装置 | O(角)リング、チューブ、パッキン、バルブ芯材、ホース、シール材、ダイアフラム |
| 化学 | 航空機 | 航空機 | 燃料系統 | ダイアフラム、O(角)リング、バルブ、チューブ、パッキン、ホース、シール材 |
| | ロケット | ロケット | 燃料系統 | 同上 |
| | 船舶 | 船舶 | 燃料系統 | 同上 |
| | 化学品 | プラント | 医薬、農薬、塗料、樹脂、等化学品製造工程 (石油) | ライニング、バルブ、パッキン、ロール、ホース、ダイアフラム、O(角)リング、チューブ、シール材 |
| 機械 | 薬品 | 医薬品 | 薬栓 | 薬栓 |
| | 写真 | 現像機 | フィルム現像機 | ロール |
| | 印刷 | 印刷機械 | X線フィルム現像機 | ロール |
| | 塗装 | 塗装設備 | 印刷ロール | ロール |
| 食品 | 分析・理化学機 | | 塗装ロール | ロール |
| | プラント | | チューブ | チューブ |
| 金属 | | | 食品製造工程 | ライニング、バルブ、パッキン、ロール、ホース、ダイアフラム、O(角)リング、チューブ、シール材 |
| | 鉄鋼 | 鉄板加工設備 | 鉄板加工ロール | ロール |

表 2

| 業界 | 基本ニーズ |
|-----|--|
| 電気 | 耐プラズマ性、耐酸性、耐アルカリ性、耐アミン性、耐オゾン性、耐ガス性、耐薬品性、クリーン性、耐熱性 |
| 輸送機 | 耐熱性、耐アミン性 耐熱性、耐アミン性 耐燃料性、燃料透過性、耐熱性 耐燃料性、燃料透過性、耐熱性 耐燃料性、燃料透過性、耐熱性 耐燃料性、燃料透過性、耐熱性 |
| 化学 | 耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性 耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性 クリーン性 |
| 機械 | 耐薬品性 耐薬品性 耐溶剤性 耐溶剤性 |
| 食品 | 耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性 |
| 金属 | 耐熱性、耐酸性 |

表 3

| 業界 | 具 体 名 称 |
|-----|-----------------------------|
| 電気 | 該当製品装置のゲートバルブのＯリング、シール材 |
| | 該当製品装置のクォーツウィンドウのＯリング、シール材 |
| | 該当製品装置のチャンバーのＯリング、シール材 |
| | 該当製品装置のゲートのＯリング、シール材 |
| | 該当製品装置のベルジャーのＯリング、シール材 |
| | 該当製品装置のカップリングのＯリング、シール材 |
| | 該当製品装置のポンプのＯリング、シール材 |
| | 該当製品装置の半導体用ガス制御装置のＯリング、シール材 |
| | レジスト現像液、剥離液用のＯリング、シール材 |
| | ウェハー洗浄液用のＯリング、シール材 |
| | 該当製造装置のポンプのダイヤフラム |
| | レジスト現像液、剥離液用のホース |
| | ウェハー洗浄液用のホース、チューブ |
| | ウェハー搬送用のロール |
| | レジスト現像液槽、剥離液槽のライニング、コーティング |
| 輸送機 | ウェハー洗浄液槽のライニング、コーティング |
| | ウェットエッチング槽のライニング、コーティング |
| | エンジンヘッドガスケット |
| | メタルガスケット |
| | クランクシャフトシール |
| | カムシャフトシール |
| | バルブステムシール |
| | マニホールドパッキン |
| | オイルホース |
| | ATF ホース |
| 化学 | インジェクターＯリング |
| | インジェクターパッキン |
| | 燃料ポンプＯリング、ダイヤフラム |
| | 燃料ホース |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| 機械 | 現像ロール |
| | 現像ロール |
| | グラビアロール |
| | ガイドロール |
| | 磁気テープ製造塗工ラインのグラビアロール |
| | 磁気テープ製造塗工ラインのガイドロール |
| | 各種コーティングロール |
| 食品 | |
| 金属 | |

特に具体的には次のような半導体製造装置に組み込んで用いることができる。

(1) エッチング装置

ドライエッチング装置

プラズマエッチング装置

反応性イオンエッチング装置

反応性イオンビームエッチング装置

スパッタエッチング装置

イオンビームエッチング装置

ウェットエッチング装置

アッシング装置

(2) 洗浄装置

乾式エッチング洗浄装置

UV / O₃ 洗浄装置

イオンビーム洗浄装置

レーザービーム洗浄装置

プラズマ洗浄装置

ガスエッチング洗浄装置

抽出洗浄装置

ソックスレー抽出洗浄装置

高温高圧抽出洗浄装置

マイクロウェーブ抽出洗浄装置

超臨界抽出洗浄装置

(3) 露光装置

ステッパー

コータ・デベロッパ

(4) 研磨装置

CMP装置

(5) 成 膜 装 置

C V D 装 置

スパッタリング装置

(6) 拡 散 ・ イ オ ン 注 入 装 置

酸化拡散装置

イオン注入装置

これらのうち、特にプラズマ処理が行なわれる装置、たとえばC V D 装置、プラズマエッチング装置、反応性イオンエッチング装置、アッシング装置、エキシマレーザ露光機のシール材として優れた性能を発揮する。

つぎに本発明を実施例をあげて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限られるものではない。

実施例 1

ポリイミドフィルムをガラス製のシャーレに入れ窒素雰囲気にて150℃で60分間加熱し、サンプルを作製した。

このサンプルについて、つぎの条件下でプラズマ照射処理を施し、照射前後の重量を測定して重量変化を調べた。結果を表4に示す。

使用プラズマ照射装置：

マーチ・インスツルメンツ (March Instruments)
社製のPX-1000

照射条件：

酸素プラズマ照射処理

ガス流量：200 s c c m

R F 出力：400 W

圧力：280 ミリトール

エッチング時間：54 分間

C F₄ プラズマ照射処理

ガス流量 : 2 0 0 s c c m

R F 出力 : 4 0 0 W

圧力 : 2 8 0 ミリトール

エッチング時間 : 5 4 分間

照射操作 :

プラズマ照射装置のチャンバー内の雰囲気を安定させるために、チャンバー前処理として5分間かけて実ガス空放電を行なう。ついでサンプルを入れたシャーレをR F電極の中心部に配置し、上記の条件で照射する。

重量測定 :

シャルトリウス (Sartorius) ・ G M B H (株) 製の電子分析天秤 2 0 0 6 M P E を使用し、0 . 0 1 m g まで測定し 0 . 0 1 m g の桁を四捨五入する。

サンプルは1種類につき3個使用し、平均で評価する。

比較例 1

フィラーとして黒鉛化カーボンブラック (東海カーボン (株) 製の # 3 8 8 5 。平均粒径 1 5 μ m) を用いたほかは実施例 1 と同様にしてプラズマ照射し、照射前後の重量変化を調べた。結果を表 4 に示す。

比較例 2

フィラーとしてポリテトラフルオロエチレン粉末 (ダイキン工業 (株) 製の ルブロン L 5 F 。平均粒径 5 μ m) を用いたほかは実施例 1 と同様にしてプラズマ照射し、照射前後の重量変化を調べた。結果を表 4 に示す。

比較例 3

フィラーとしてルチル型酸化チタン粉末 (富士チタン (株) 製の T M - 1 。平均粒径 0 . 4 0 μ m) を用いたほ

かは実施例 1 と同様にしてプラズマ照射し、照射前後の重量変化を調べた。結果を表 4 に示す。

比較例 4

フィラーとして乾式シリカ（(株)龍森製の 1 - F X。平均粒径 0.38 μm ）を用いたほかは実施例 1 と同様にしてプラズマ照射し、照射前後の重量変化を調べた。結果を表 4 に示す。

表 4

| | 照射面積 (cm^2) | 酸素プラズマ照射処理 | | | | CF ₄ プラズマ照射処理 | | | |
|-------|---------------------------|------------|------------|------------|---|--------------------------|------------|------------|---|
| | | 照射前 (g) | 照射後 (g) | 重量差 (g) | 重量変化 ($\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{hr}$) | 照射前 (g) | 照射後 (g) | 重量差 (g) | 重量変化 ($\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{hr}$) |
| 実施例 1 | 18.1 | 16.0001 | 15.9968 | -0.0033 | -0.3646 | 16.0019 | 16.0002 | -0.0017 | -0.1878 |
| 比較例 1 | 18.1 | 20.1771 | 20.0131 | -0.1640 | -10.0675 | 20.0009 | 20.0414 | 0.0405 | 2.4862 |
| 比較例 2 | 14.5 | 17.2739 | 17.1441 | -0.1298 | -9.9464 | 17.1397 | 17.1392 | -0.0005 | -0.0383 |
| 比較例 3 | 14.5 | 18.5366 | 18.5378 | 0.0012 | 0.0920 | 18.5364 | 18.4721 | -0.0643 | -4.9272 |
| 比較例 4 | 14.5 | 16.4553 | 16.4565 | 0.0012 | 0.0920 | 16.4548 | 16.3998 | -0.0550 | -4.2146 |

表 4 から明らかなように、カーボンブラック（比較例 1）およびポリテトラフルオロエチレン粉末（比較例 2）では酸素プラズマ照射により大きく重量が減少しており、また酸化チタン粉末（比較例 3）および乾式シリカ（比較例 4）では CF_4 プラズマ照射により大きく重量減少が生じている。なお、比較例 1 の CF_4 プラズマ照射において重量が増加しているが、これは CF_4 プラズマによりカーボンブラックは一部フッ素化されたためと考えられる。これらに対し、本発明のフィラーでは酸素プラズマ照射および CF_4 プラズマ照射のいずれにおいても極めて重量が安定していることがわかる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、酸素プラズマ照射および CF_4 プラズマ照射のいずれにおいても重量変化が小さいので、架橋性エラストマーに配合するときには、極めて異物の混入を嫌う半導体製造装置における封止のためのシール材など用の組成物、さらにはシール材といった成形品を提供できる。

請求の範囲

1. 流量 200 sccm、圧力 280 ミリトール、RF 電力 400 W および照射時間 54 分間の条件で測定した酸素プラズマ照射および CF_4 プラズマ照射前後の重量変化がいずれも $4 \text{ mg} / \text{cm}^2 \cdot \text{hr}$ 以下である架橋性エラストマー用のフィルター。
2. 重量変化が $1 \text{ mg} / \text{cm}^2 \cdot \text{hr}$ 以下である請求の範囲第 1 項記載のフィルター。
3. 主鎖に熱的、化学的に安定な芳香族環を有し耐熱温度 150°C 以上である請求の範囲第 1 項または第 2 項記載のフィルター。
4. 主鎖中にアミド結合をもつ合成高分子化合物またはイミド結合をもつ合成高分子化合物からなる請求の範囲第 1 項～第 3 項のいずれかに記載のフィルター。
5. 請求の範囲第 1 項～第 4 項のいずれかに記載のフィルターと架橋性エラストマーとを含む架橋性エラストマー組成物。
6. 前記架橋性エラストマー 100 重量部に対して前記フィルターを 1～150 重量部含有する請求の範囲第 5 項記載の架橋性エラストマー組成物。
7. 架橋性エラストマーが、フッ素系エラストマーまたはシリコン系エラストマーである請求の範囲第 5 項または第 6 項記載の架橋性エラストマー組成物。
8. 請求の範囲第 5 項～第 7 項のいずれかに記載の架橋性エラストマー組成物からなる成形用架橋性エラストマー材料。
9. 前記架橋性エラストマー 100 重量部に対して前記

フィラーを 1 ～ 1 5 0 重量部および架橋剤を 0 . 0 5 ～ 1 0 重量部含有する請求の範囲第 8 項記載の成形用架橋性エラストマー材料。

10. 架橋性エラストマーが、フッ素系エラストマーまたはシリコン系エラストマーである請求の範囲第 8 項または第 9 項記載の成形用架橋性エラストマー材料。
11. 請求の範囲第 8 項～第 1 0 項のいずれかに記載の成形用架橋性エラストマー材料を架橋成形して得られる成形品。
12. 半導体製造装置における封止のためのシール材である請求の範囲第 1 1 項記載の成形品。
13. 請求の範囲第 5 項～第 7 項のいずれかに記載の架橋性エラストマー組成物からなるコーティング用架橋性エラストマー材料。
14. 前記架橋性エラストマー 1 0 0 重量部に対して前記フィラーを 1 ～ 1 5 0 重量部および架橋剤を 0 . 1 ～ 1 0 重量部含有する請求の範囲第 1 3 項記載のコーティング用架橋性エラストマー材料。
15. 架橋性エラストマーが、フッ素系エラストマーまたはシリコン系エラストマーである請求の範囲第 1 3 項または第 1 4 項記載のコーティング用架橋性エラストマー材料。
16. 請求の範囲第 1 3 項～第 1 5 項のいずれかに記載のコーティング用架橋性エラストマー材料をエラストマー性成形物の表面にコーティングしたのち架橋して得られる被覆成形品。
17. 半導体製造装置における封止のためのシール材である請求の範囲第 1 6 項記載の被覆成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02567

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L79/08, C08K5/16, C08F299/02, C08F299/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L79/08, C08K5/16, C08F299/02, C08F299/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X A | JP, 61-281152, A (Hitachi, Ltd.), 11 December, 1986 (11.12.86) (Family: none) | 1-10, 12-17 11 |
| X A | JP, 59-108068, A (NITTO ELECTRIC CO. LTD.), 22 June, 1984 (22.06.84) & JP, 1-6672, B2 | 1-4 5-17 |
| A | JP, 3-237150, A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 23 October, 1991 (Family: none) | 1-17 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
07 July, 2000 (07.07.00)Date of mailing of the international search report
18 July, 2000 (18.07.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08L79/08, C08K5/16, C08F299/02, C08F299/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08L79/08, C08K5/16, C08F299/02, C08F299/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|-------------------|
| X A | J P, 61-281152, A (株式会社日立製作所) 11. 12 月. 1986 (11. 12. 86) (ファミリーなし) | 1-10, 12-17 11 |
| X A | J P, 59-108068, A (日東電気工業株式会社) 22. 6 月. 1984 (22. 06. 84) & J P, 1-6672, B2 | 1-4 5-17 |
| A | J P, 3-237150, A (住友化学工業株式会社) 23. 10 月. 1991 (ファミリーなし) | 1-17 |

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 07. 00

国際調査報告の発送日

18.07.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

村上 騎見高



4J

8827

電話番号 03-3581-1101 内線 3456